

(19) Korea patent office (KR) Granted Patent
Publication(B1)

(51) Int. Cl. 6 C08G 77/04 C08G 77/06

Examined Publication Date	21/08/2004
Registration No	10-0444379
Registration Date	04/08/2004
Application No	10-2003-0053876
Application Date	04/08/2003
Publication No	10-2003-0081204
Publication Date	17/10/2003
Original Application	Patent.
Original Application Date	17/02/2001
Requested Date of Examination	17/02/2001
Agent	Yeong-Pil Lee
	Hae-Yeong Lee
Inventor	Eung-Chan Lee
Examiner	
Title of Invention	A polyorganosilsesquioxane and of which manufacturing method [Polyorganosilsesquioxane and process for preparing the same].

* Legal Status

Date of request for an examination	20030804
Notification date of refusal decision	00000000
Final disposal of an application	registration
Date of final disposal of an application	20031104
Patent registration number	1004443790000
Date of registration	20040804
Number of opposition against the grant of a patent	
Date of opposition against the grant of a patent	00000000
Number of trial against decision to refuse	
Date of requesting trial against decision to refuse	
Date of extinction of right	



Abstract

The present invention relates to a polyorganosilsesquioxane and a method of manufacture thereof. In a polyorganosilsesquioxane of the present invention, the handling is more convenient. The polymerization rate adjustment is facilitated. And it can introduce the structure of being the high pupils to the polymer main chain. It can give the high function and the characteristic of being various to Polymer compared to the conventional polyorganosilsesquioxane the various manufacturing method including the step polycondensing the organosilane triol which is the starting material is used.



Keyword(s)

A polyorganosilsesquioxane, the organosilane triol, and the polymerization.



Description

■ Details of the Invention

■ Purpose of the Invention

- The Technical Field to which the Invention belongs and the Prior Art In that Field

The present invention relates to a polyorganosilsesquioxane and a method of manufacture thereof, more particularly, to the polyorganosilsesquioxane the triol organosilane to the starting material and a method of manufacture thereof.

Recently, the development of the high-end versatility advanced material is studied with the power generation of the marked advanced technique field in the various circles. Particularly, the research about the polymer new material paid attention to the scene description in which the technology forming the organic like a composite or the inorganic hybrid having the composite structure of the inorganic material and organic with the high performance conversion of the organic polymer, for example, the improvement of the heat resistance or the glass transition temperature (T_g) is most highlighted.

It variouses, the organic or the conventionally known inorganic hybrid material exists. However.

The paper [J/6 Am. Chem. Soc. 82 which as to a polyorganosilsesquioxane, a braun etc. announce. In 6194 (1960)], "glass - resin", and "SST- resin" were commercialized to the synthesized since in the Owens Illinois and Gelest to a name for the first time. But the high molecular structure control and molecular weight control are not easy and the crux of the polymer quantizing is still existing and the application of the industrial material till now does not develop into the practical use step.

But the characteristic of being improved of a polyorganosilsesquioxane was caused with the ladder (ladder form) structure of being the high pupils. Therefore the research about the condensation method had been being progressed in the various circles with the development of the easy and new starting material as the various method to form the ladder structure. As to the manufacturing method of the till now known and representative polyorganosilsesquioxane, by dehydrating and condensing under the catalyst buying the precursor hydrolystate hydrolyzing a trichlorosilane or a trialkoxysilane and is obtained with the alkali / it can manufacture readily polymers (the degree of molecular weight distribution (Mn/Mw) is about 5 through 3 Mn is about 30,000 through

20,000) of the low molecular weight.

Moreover, it had an advantage in case of the conventional method for manufacturing a polyorganosilsesquioxane by using a trialkoxysilane in that the handling including the hydrolysis reaction rate control etc. was facilitated than a trichlorosilane. However, presence had the disadvantage as follows, it was clarified through moreover, all kinds of the researches with the molecular defect of the oligomer which was caused since the hydroxyl group existed inside the production high molecular structure and presence of the alkoxy group.

That is, there is a problem that the polymer of the branching structure which is not 1) ladder structure is generated. And a selection and amount of the catalyst, used with 2) the selection of the reaction solvent, and the adjustment of the elaborate pH of the reaction solution are required. However, the adjustment is not easy. And it is incongruent for the high regularity silicon ladder polymer Holotrichia the network structure which is 3D being to some extent formed with 3) and forming a microgel.

As described above, the concern about a polyorganosilsesquioxane was great from a past and the research about that had been being continuously, consistently accomplished. But since the condensation process which is known via the till now known and various synthetic method, for example, the research of structure for these and synthetic method including the sol-gel method, the ring opening polymerization, the balance polymerization method etc. very complexes and varies and the structure control of a polymer is unable to be enough made it acts on the put to practical use on the fixed limit due to the problem of the product, for example, the product, for example, the product name glass resin, another name T-shape resin etc. coming into the market unable to complying with for the various kinds condition which can be used as the industrial new material.

Presently, it is preferable that the condition, to be equipped as the industrial new material device using the organic or the inorganic hybrid material is the low-dielectric constant of about 3 through 2, and the pyrolysis starting temperature carry a characteristic including the excellent thermal stability, the low moisture absorbcency, the low thermal expansion coefficient more than 400°C, the excellent gap filling capability and adhesive property etc. good.

The organosilane triol of the high purity which is not oligomer having the molecular weight which is the starting material various by these inventors in order to improve the above-described different problem and the structure thereof is used. The high regularity / crystalline poly phenylsilsesquioxane which it could not control with structure is synthesized to the conventional synthetic method.

But the necessity about the polyorganosilsesquioxane having the more excellent high regularity / crystalline still remains.

* The Technical Challenges of the Invention

An object of the present invention is that it is the thing about the new advanced weapon polymer having the excellent property with the development of the development of the new precursor giving the high function and the characteristic of being various to 8) polymer the void formation of the nanoscale or the molecular orientation is the size on the dispersion facilitated within 7) polymer backbone it makes the chemistry improvement which the chemical reaction accelerates facilitated it spreads the structure of 6) polymer it can control the structure of 5) polymer cross-linking, especially, the structure of 5) polymer cross-linking, especially, the extent of a cross-linking, the cross linked density etc. facilitate it makes the introduction of the high systematic R-SiO_{3/2} possible in the main chain of 4) polymer the hydroxyl group uniformly exists in 3) Polymer socks shift 2) polymerization rate adjustment is facilitated 1) handling is convenient and a method of manufacture thereof.

In the present invention, it is done by the object of the present invention to provide the polyorganosilsesquioxane for achieving the technical problem and a method of manufacture thereof.

■ Structure & Operation of the invention

The polyorganosilsesquioxane which the present invention provides in order to solve the object of the present invention is the following chemical formula 1, and the compound of 2 or 3.



(among an equation, the hydrogen, the substitution of 30 through the carbon atom number 1 or the non-substituted aliphatic hydrocarbon group, the substitution of 30 through the carbon atom number 1 or the non-substituted aromatic hydrocarbon group, the substitution of 30 through the carbon atom number 1 or the non-substituted alicyclic hydrocarbon group, the substitution of 30 through the carbon atom number 1 or the non-substituted silyl group, the substitution of 30 through the carbon atom number 1 or the non-substituted allyl group, and the substitution of 30 through the carbon atom number 1 or the acyl radical, vinyl group, amine radical, acetate or the non-substituted alkali metal are shown R 1. A n is the fixed number of 300,000 through 2)



(among an equation, R 1 defines with above statement. R 3 is the same as that of R 1 the definition. A l the fixed number lce, of 300,000 through 2 a m and n which is the drainage of 2 are the fixed number of 300,000 through 2)



(among an equation, R 1 , R 3 , l/6 , and a m and n are the same as that of the bar defined as described above)

As to the precursor for manufacturing the chemical formula 1, and the compound of 2 or 3, the cyclic tetra organo silsesquioxane of the following chemical formula 4 is desirable.



(among an equation, R 1 is the same as that of the bar defined as described above)

The manufacturing method of the cyclic tetra organo silsesquioxane that is the precursor for manufacturing a polyorganosilsesquioxane of the chemical formula 4 of the present invention is same as those of below equation 1.



(among an equation, R 1 is the same as that of the bar defined as described above)

It is possible that as shown in it shows in the equation 1, the cyclic tetra organo silsesquioxane of the chemical formula 4 is obtained as the precursor for obtaining the polyorganosilsesquioxane of the invention reacted in the organic solvent with a catalyst by using the organosilane triol which is the starting material. As to the product generated with the reaction, the compound having the structure of being various besides the compound of the chemical formula 4 is obtained but it refines and it can obtain the compound of the high purity this from the Bang BeopEu including HPLC, a re-crystallization etc. after dividing.

Generally the organic solvent used for the reaction does not have the limit special if it is the used organic solvent. However, the acetone, toluene, N-hexane, THF or the ether etc. are desirable.

As to the catalyst used for the reaction, NaOH, KOH, the NaHCO 3 or the DCC (1,3- dicyclohexylcarbodiimide) etc. are desirable.

As to the reaction temperature of the reaction, 3 ~ 100°C is desirable. 1 ~ 200 hours as to the reaction time, are advisable.

As described above, by using the obtained cyclic tetra organo silsesquioxane of the chemical formula 4, the following chemical formula 1 which is the intended compound, and the polyorganosilsesquioxane of 2 or 3 can

be obtained from the reaction of below equation 2.

(among an equation, R 1, R 3, 1/6, and a m and n define with above statement. The hydrogen, methyl, acetate, sodium or the potassium is shown R 2. X shows the halogen)

As shown in the equation 2, by poly-condensing the cyclic tetra organo silsesquioxane that is the compound obtained as a precursor of the chemical formula 4 to the normal method in the organic solvent the chemical formula 1, and the polyorganosilsesquioxane of 2 or 3 can be obtained.

It is possible that the limit which is particular as (B) or (C) process of being the polycondensation process of the equation 2 (A) does not have. But it can use the various method including a heating, the optical irradiation, the electron beam scanning or the microwave radiation etc. And it obtains the compound in which the n value is big in case of using a catalyst.

It is preferable that preferably the compound used for the equation 2 of the chemical formula 4 300 parts by weight through 5 uses against the organic solvent part per hundred resin in the range of the part per hundred resin through 10. A polycondensation of the used amount of the compound of the chemical formula 4 5 parts by weight U.S. is late or the reaction is not enough progressed. And if it is over 300 parts by weight, the gelation can occur under the reaction and it is not desirable. It is preferable that the catalyst, which it uses in order to accelerate (B) or (C) process of being the polycondensation process of the equation 2 (A) as a rule, a limit does not have. But preferably it uses one or more material among the amines or 4 class ammonium salts, a fluoride including the dimethylamine ethanol, a triethanolamine etc. with the alkali metal hydroxide, a triethylamine, a diethylenetriamine, the meta- butyl amine including NaOH, the potassium hydroxide, the cesium hydroxide etc. because of selling. It is preferable that preferably the catalyst for this condensation reaction 5 parts by weight through 0.001 uses against the compound part per hundred resin of the chemical formula 4 as the range of 1 parts by weight through 0.001.

It is preferable that the limit which is particular as the organic solvent used for the reaction of the equation 2 does not have. But it uses the THF, the benzene, a chlorobenzene, the xylene, MIBK, DMF, NMP, 1,4- dioxane, DMAc, the acetone or the toluene etc.

It is preferable that the thing which the reaction temperature of (B) or (C) process of being the polycondensation process used in the equation 2 is the range of 350 °C through 50 (A), and reacts in 150 °C through 100 is desirable. And the reaction time at this time, to progress is advisable if it controls at the range of 50 hours through 1 in case of using a catalyst. It reacts at the range of 350 °C through 100 with 30 hour through 1 in case of not using a catalyst. There is a problem that it is not comprised of the extent that the efficiency of *** sum reaction is in case of being deficient in the polycondensation temperature or exceeding this.

Moreover, a phase enough can obtain the Polymer of the high molecular weight through the handling method the purity of the compound of the chemical formula 4 for a polycondensation is 90% or greater.

More concretely, it is the same as that of the next time if each polycondensation process of the equation 2 is explained.

As to the process (A) of the equation 2, by polycondensing the compound of the chemical formula 4 without the other additive it polymerizes the hydroxy of both end with dehydration and it can obtain the compound of the chemical formula 1.

As to the process (B) of the equation 2, X of the compound of the alkoxy radical of the compound of -OH of the compound of the chemical formula 4 and chemical formula 6 or the chemical formula 7 unite as the step reacting 2 Si (R 3) 2 which is the compound of the compound which is a precursor of the chemical formula 4 and chemical formula 6 or X 2 Si (R 3) 2 which is the compound of the chemical formula 7 (R 2 O) and it can obtain the compound of the chemical formula 2. Particularly, it is preferable that the alkali metal hydroxide is used as the polycondensation catalyst in case of using the compound of the chemical formula 6 as a reactant.

As to the process (C) of the equation 2, X of the alkoxy radical of -OH of the compound of the chemical formula 4 and chemical formula 8 or the chemical formula 9 unite as the step reacting 3 SiR 3 which is the compound of the compound which is a precursor of the chemical formula 4 and chemical formula 8 or X 3 SiR 3 which is the compound of the chemical formula 7 (R 2 O) and it can obtain the compound of the chemical formula 3. Particularly, it is preferable that the alkali metal hydroxide is used as the polycondensation catalyst in case of using the compound of the chemical formula 8 as a reactant. The polyorganosilsesquioxane indicated in the present invention as 3 provided through the chemical formula 1 has the high solubility about the general organic solvent and it is a soluble in the ethers of the hydrocarbon, THF, 1,4- dioxane, a diethylether, the dibutyl ether etc, the acetone, the methyl ethyl ketone, a methyletherketone, including, the ketones, the ester type and dimethylformamide, including, the organic solvent including the aromatic hydrocarbons of the toluene, the xylene, the benzene, a chlorobenzene etc, the methylene chloride, Chloroethane etc.

The term that it is R 1 and R 3 used in the present invention independently shows the hydrogen, the substitution of 30 through the carbon atom number 1 or the non-substituted aliphatic hydrocarbon group, the substitution of 30 through the carbon atom number 1 or the non-substituted aromatic hydrocarbon group, the substitution of 30 through the carbon atom number 1 or the non-substituted alicyclic hydrocarbon group, the substitution of 30 through the carbon atom number 1 or the non-substituted silyl group, the substitution of 30 through the carbon atom number 1 or the non-substituted allyl group, and the substitution of 30 through the carbon atom number 1 or the acyl radical, vinyl group, amine radical, acetate or the non-substituted alkali metal. Preferably it shows the low alkyl group, phenyl radical, phenolic group, chlorophenyl group, vinyl group, carboxyl radical, trimethylsilyl group, acetate, sodium, the potassium etc including the hydrogen, the methyl radical, the ethyl radical or the propyl etc. And more preferably, it shows the hydrogen, methyl radical, phenyl radical, vinyl group, the trimethylsilyl group etc.

Embodiment.

It decides to illustrate the embodiment is given concretely below, and the present invention are illustrated. But the execution examples can be transformed into into the form which the various is different. In order to completely illustrate the present invention to the person who the execution examples of the present invention has the average knowledge in the relevant industry, it is provided.

Embodiment 1: the Holotrichia (R of the compound (cyclic tetraphenyl silsesquioxane) of the chemical formula 4. 1 = phenyl).

After the magnetic stirring apparatus was set up in the round with 250ml bottom flask. After the sodium hydrogen carbonate 1.25g which was the phenylsilantriol (PST) 25g and catalyst was dissolved in the chloroform of 80ml, the insoluble material the filter out, and filter liquor was concentrated on 1/2. The cyclic tetraphenyl silsesquioxane (yield : 88%) which was the colorless and transparent needle crystal was obtained the concentrated chloroform solution was recrystallized in below zero 10°C between 3 month. It used as the analyte sample the obtained needle crystal vacuum was dried at below zero 10°C with 4 hour.

$^1\text{H NMR}(500\text{MHz}/\text{CDCl}_3)$: δ 7.11~7.8(m, Si-Ph), 2.2~2.8(s, Si-OH) ppm

$\text{IR}(\text{KBr})$: 3600~3200(Si-OH), 3080~2940(CH), 1435(Si-Ph), 1050(O-Si-Ph), 1150(O-Si), 750, 700(Ph) cm^{-1}

$^{29}\text{Si NMR}(99.3\text{MHz}/\text{CDCl}_3)$: δ -64.1ppm (Ph-T 2 (OH) 1)

GPC(PSt): M_n =640, M_w/M_n =1.0

XRD: 2θ =5.71, 7.77(Si-O), 19.52, 18.12(Si-Ph)

Embodiment 2: the siloxyl capping reaction of the cyclic tetraphenyl silsesquioxane.

In the above preferred embodiment 1, the structure of the obtained cyclic tetraphenyl silsesquioxane decides to be described about the other method for confirming.

While passing the nitrogen gas which was dried after connecting 20ml dropping funnel to the round with 50ml bottom flask through, it dried with flame. Subsequently, after dissolving at the cyclohexane 10ml distilling the cyclic

tetraphenyl silsesquioxane 0.33g obtained in the embodiment 1, the catalyst N (CH₂CH₃)₃ 0.17g was put and it mixed at the room temperature for 1 hour. After (CH₃)₃SiCl 0.13g was dissolved at the cyclohexane of 10ml, while slowly dipping by using the dropping funnel, the siloxy capping reaction was proceeded. After the triline group was removed with filtering if its reaction was closed, a cyclohexane was dried in a vacuum and the reaction product of the white was obtained.

¹H NMR(500MHz/CDCl₃): δ 7.11~7.8(m, Si-CH₃ 6H), 0.2(s, (CH₃)₃-Si) ppm
(Ph/Me 3 ratio; 35.8/19.2 ≈ 5/9)

²⁹Si NMR(99.3MHz/CDCl₃): δ -37(s, Si-(CH₃)₃), -83(s, Ph-T₃) ppm

Embodiment 3: the Holotrichia (R of the compound (polyphenylsilsesquioxane) of the chemical formula 1, 1 = phenyl).

After installing the Dean-Stark tube in the round with 50ml bottom flask, it dried with flame in the nitrogen atmosphere. The potassium hydroxide of 5.0mg and the cyclic tetraphenyl silsesquioxane 5g obtained from the embodiment 1 was put in a flask and the toluene of 38ml was put and the cyclic tetraphenyl silsesquioxane was dissolved. Subsequently, in the reflux temperature of the toluene, it reacted for 38 hours. After the precipitate which agitated for the half an hour after dipping at H₂O, and the methanol of the excess of quantity with half and was generated was filtered, the reaction product (the yield : 98%) of the white powder was obtained.

In 50°C a product, it vacuumed dry with 10 hour and it used as the analyte sample.

¹H NMR(500MHz/CDCl₃): δ 7.11~7.8(s, Si-Ph) ppm

IR(KBr): 3080~2940(CH), 1435(Si-Ph), 1050(O-Si-Ph), 1150(O-Si), 750, 700(Ph)cm⁻¹

²⁹Si NMR(99.3MHz/CDCl₃): δ -83.7ppm

XRD: 2θ=5.71, 7.96(Si-O), 24.87, 22.69, 19.52, 18.12(Si-Ph)

Embodiment 4: the Holotrichia (R of the compound (cyclic tetra (trimethyl silyl) silsesquioxane) of the chemical formula 4, 1 = trimethyl silyl).

Except instead of using with phenylsilantriol, 1,1,1- trimethyl -2,2,2- triol disilane was progressed as the starting material identically with the embodiment 1.

¹H NMR(500MHz/CDCl₃): δ 0.1(s, Si-SiMe₃), 4.4(s, Si-OH) ppm

²⁹Si NMR(99.3MHz/CDCl₃): δ -32(s, Si-Me) ppm

GPC(PSt): Mn=490, Mw/Mn = 1.01

Embodiment 5: the light reaction Holotrichia of the compound (poly (trimethyl silyl) silsesquioxane) of the chemical formula 1.

(R 1 = trimethyl silyl).

While tempestuously mixing after melting the cyclic tetra (trimethyl silyl) silsesquioxane 5g obtained in the embodiment 4 in the cyclohexane 20ml, it exposed to the low temperature mercury lamp with 3 minutes a liver. After filtering the precipitate which agitated after the reaction for the half an hour after dipping at the methanol of the excess of quantity and was generated, the reaction product (yield : 97%) of the white powder was obtained. In 3°C the reaction product, it used as the analyte sample after drying to the nitrogen gas. This result was analyzed. In that way it could know that the poly (the trimethyl silyl) silsesquioxane (R 1 = trimethyl silyl) in which the reaction product was the compound of the chemical formula 1 was obtained.

¹H NMR(500MHz/CDCl₃): δ -0.1~0.4(s, Si-SiMe₃)

²⁹Si NMR(99.3MHz/CDCl₃): δ -62.4 ~ -68.0(m, Si-Me) ppm

Embodiment 6: the condensation polymerization Holotrichia (R of the compound (poly (trimethyl silyl) silsesquioxane) of the chemical formula 1, 1 = trimethyl silyl).

Except instead of using the obtained cyclic trimethyl silyl in the embodiment 4 with the cyclic tetraphenyl

silsesquioxane of the embodiment 3, it polycondensed like the embodiment 3 and the reaction product (yield : 98%) of the white powder was obtained.

GPC(PSt): Mn=36,000, Mw/Mn=1.4

$^1\text{H NMR}(500\text{MHz}/\text{CDCl}_3)$: δ -0.8 ~ 0.4(s, Si-SiMe 3) ppm

Embodiment 7: the Holotrichia (R of the compound of the chemical formula 2. 1 The = phenyl, and R. 3 = methyl).

After installing the reflux condenser, and 20ml / 300ml dropping funnel and Dean-Stark tube in the round with 4 1000ml bottom flask, it dried with flame in the nitrogen atmosphere. After the cyclic tetraphenyl silsesquioxane 50g obtained from the embodiment 1 was put in a flask and the toluene of 380ml was put and it dissolved, it reacted in the room temperature while slowly making the dichloro dimethylsilane 46g through the dropping funnel with dropping. After a reactor being lowered to 3C after 4 times response and dipping the second distilled water 250ml among the reaction solution, it hydrolyzed with 1 for hour. The KOH 5mg which was the polymerization catalyst was put. Subsequently it reacted at the reflux temperature of the toluene for 38 hours. It dipped at the methanol of the excess of quantity after the reaction. The precipitate which agitated for the half an hour and which was generated was filtered and the reaction product (yield : 96%) of the white powder was obtained.

GPC(PSt): Mn=42,000, Mw/Mn=1.37

$^1\text{H NMR}(500\text{MHz}/\text{CDCl}_3)$: δ -0.8 ~ 0.4(s, Si-Me), -7.1 ~ 7.86(s, Si-Ph) ppm

$^{29}\text{Si NMR}(99.3\text{MHz}/\text{CDCl}_3)$: δ -54.8(Me-T 2), -80.7(s, Ph-T 3) ppm

Embodiment 8: the Holotrichia (R of the compound of the chemical formula 3. 1 The = phenyl, and R. 3 = methyl).

After installing the reflux condenser, and 20ml / 300ml dropping funnel and Dean-Stark tube in the round with 4 1000ml bottom flask, it dried with flame in the nitrogen atmosphere. While slowly making the trichloromethylsilane 54g through the dropping funnel with dropping after the cyclic tetraphenyl silsesquioxane 50g obtained from the embodiment 1 being put in a flask and the toluene of 380ml being put and dissolving, it reacted in the room temperature. After hydrolyzing with 1 for hour after a reactor being lowered to 3C after 1 hour reaction and dipping the second distilled water 250ml among the reaction solution, the KOH 5mg which was the polymerization catalyst was put and subsequently it reacted at the reflux temperature of the toluene for 38 hours. It dipped at the methanol of the excess of quantity after the reaction. After the precipitate which agitated for the half an hour and which was generated was filtered, the reaction product (yield : 98%) of the white powder was obtained. In 150 °C the reaction product of the white powder, 4 Torr, it used as the analyte sample after 1 hour thermal curing.

GPC(PSt): Mn=42,000, Mw/Mn=1.37

$^1\text{H NMR}(500\text{MHz}/\text{CDCl}_3)$: δ -0.8 ~ 0.4(s, Si-Me), -7.1 ~ 7.86(s, Si-Ph) ppm

IR(KBr): 3080~2940(CH), 1600, 1435, 1120(Si-Ph), 1050, 1150 (O-Si), 750, 700(Ph), 1275, 800(Si-Me)cm⁻¹

$^{29}\text{Si NMR}(99.3\text{MHz}/\text{CDCl}_3)$: δ -56(Me-T 2), -64.6 (s, Me-T 3), -80.7(s, Ph-T 3) ppm

Embodiment 9: the Holotrichia (R of the compound of the chemical formula 2. 1 The = phenyl, and R. 3 = methyl).

It dried with flame in the nitrogen atmosphere the reflux condenser, and 100ml dropping funnel and Dean-Stark tube were installed in the round with 4 500ml bottom flask. After the cyclic tetraphenyl silsesquioxane 50g obtained from the embodiment 1 was put in a flask and the toluene of 380ml was put and it dissolved and the HCl 0.5ml was added to the reaction catalyst. In the reflux temperature of the toluene the reaction solution after the reaction, it more reacted for 72 hours. It dipped at the methanol of the excess of quantity after the reaction.

GPC(PSt): Mn=28,000, Mw/Mn=1.62

$^1\text{H NMR}(500\text{MHz}/\text{CDCl}_3)$: δ -0.8 ~ 0.4(s, Si-Me), -7.1 ~ 7.8 (s, Si-Ph) ppm

29 Si NMR(99.3MHz/CDCl₃): δ -54.0(Me-T 2), -79.4(s, Ph-T 3) ppm

Embodiment 10: the Holotrichia (R of the compound of the chemical formula 3. 1 The = phenyl, and R. 3 = methyl).

After installing the reflux condenser, and 100ml dropping funnel and Dean-Stark tube in the round with 4 500ml bottom flask, it dried with flame in the nitrogen atmosphere. While slowly making the trimethoxy methylsilane 54g through the dropping funnel with dropping after the cyclic tetraphenyl silsesquioxane 50g obtained from the embodiment 1 being put in a flask and the toluene of 380ml being put and dissolving and adding the HCl 0.75ml to the reaction catalyst, it reacted in the room temperature with 38 hour. In the reflux temperature of the toluene the reaction solution after the reaction, it more reacted for 72 hours. It dipped at the methanol of the excess of quantity after the reaction. The precipitate which agitated for the half an hour and which was generated was filtered and the reaction product (the yield : 84%) of the white powder was obtained.

In 150°C the reaction product of the white powder, 4 Torr, it used as the analyte sample after 1 hour thermal curing.

GPC(PSt): Mn=22,000, Mw/Mn=1.78

¹H NMR(500MHz/CDCl₃): δ -0.8 ~ 0.4(s, Si-Me), -7.1 ~ 7.86(s, Si-Ph) ppm

²⁹Si NMR(99.3MHz/CDCl₃): δ -54(Me-T 2), -62.6(s, Me-T 3), -79.7(s, Ph-T 3) ppm

이상에서 설명된 본 발명의 최적 실시예들이 개시되었다. 여기서 특정한 용어들이 사용되었으나, 이는 단지 본 발명을 설명하기 위한 목적에서 사용된 것이지 의미 한정이나 특허청구범위에 기재된 본 발명의 범위를 제한하기 위해 사용된 것은 아니다.

■ Effects of the Invention

According to the present invention described in the above, firstly after the organosilane triol being reacted and obtaining the cyclic tetra organo silsesquioxane that is a precursor to the polyorganosilsesquioxane condensating the oligomer hydrolyzing the hitherto tree chlorosilane or the triethoxysilane and is obtained with heating and is obtained, this is poly-condensed and a polyorganosilsesquioxane is obtained. Therefore, the high regularity ladder polymer can be synthesized due to the structural feature of the cyclic tetra organo silsesquioxane that is the repeat unit structure.

In this way, since forming readily the high systematic siloxane bond (Si-O-Si) and ladder structure in PMMA, the high thermal resistance can be maintained. And the thermal budget is unnecessary because of lowering the existence ratio of the hydroxyl group reciprocity liver or the Defect structure. Various the functionality side chain (the photosensitive group, the alkyl reactive group etc) of introductions are possible. And it makes especially, the molecular design of the physical property change of the polymer according to the introduction side chain rate (for example, the rate difference of the phenyl radical / methyl radical) composition and the new polymer possible. It constants, the terminal-silanol group can be arranged in the polymer end. It has the advantage of the volume of introduction adjustment of the organic polymer of the organic or the inorganic hybridmanufacturing being possible and manufacturing readily the organic or the inorganic copolymers.

Particularly, the polyorganosilsesquioxane manufactured in the present invention according to the method for providing does the molecular structure which is unique over 90% with the containing (the number ÷ (the number of hydroxyl group + terminal-silanol groups) ×100 of the R-SiO_{3/2}) one about the siloxane bond (Si-O-Si) and the upright ladder structure (R-SiO_{3/2}) than the polyorganosilsesquioxane which the conventional method is manufactured with the conventional method in the main chain. Therefore the solubility about the general organic solvent is high. It shows the excellent heat resistance (over the pyrolysis starting temperature is 500°C), a weatherproof, the low surface tension, the optical clarity, the low dielectric constant (less than 3.0) and the low absorption rate, the gap filling capability etc. Excellent. Moreover, the commercial application which gives the characteristic by the different side chain introduction as to the wide range industry material while having the

characteristic of being excellent with a metal, for example, the adhesive property, the electrically insulating, a hydrophobic, the drug resistance, a transparency etc about the glass including an aluminium, a copper, the titanium etc. is possible. For several uses, the UV hardened resin and silane compound are widely used of the poly organo silsesquioxane manufactured according to the present invention. But the glass resin is widely used in a part. It has a polycarbonate, the acrylic resin, and the diethylglycol bisalkyl carbonate (the product name is "CR-39") as a material. And it can use as the use in the glass pane of the plastic, the sunglass, the safety goggles, a dashboard, the lamp for automobile, an aircraft, the bulletproof glass etc. Moreover, it can be the lens of glasses used as the glass resin through the purpose of heat-treating.

Moreover, according to the present invention, the obtained polyorganosilsesquioxane is suitable for the electronics relation use the obtained polyorganosilsesquioxane is excellent in the planarization effect of the electrically insulating, the heat resistance, low absorbent, the SOG (spin-on glass) solution etc. For example, it is the generality material which can be the protection coating film of the thin film, the interlayer insulating film of the LSI multilayer wiring, and the low-K dielectric used for the dielectric layer material (low dielectric material), the multi-layered insulating layer, the liquid crystal display insulating layer etc. In the meantime, recently, a problem generated around the crack the film thickness of the coating film molding inevitably, perforce thicks an interval between the wiring as to ***, is considerably narrow is indicated. This kind of the crack phenomenon has the generated shrinkage stress, and the advantage it is known that it is caused by 2) hardened film and al line, and the difference of the thermal stress by the difference of the coefficient of thermal expansion with the silicon wafer (silicone wafer) and the difference have, and as to the present invention, the presence rate of -OH (inter-hydroxy) within the high molecular structure is low, and of solving the conventional problem by blocking that the reaction at the end occurs. By introducing the bind introduction, and a polymer, especially, a polyimide, a polyamide, PMMA, a polyacryl etc the silanol end among the silylation, and 2 this kind of the crack phenomenon mutually condensates 1) hydroxy and inter-hydroxy group or the terminal-silanol group.

Moreover, the polyorganosilsesquioxane manufactured according to the present invention dissolves at the various solvent. It forms readily the thin film. It has the high gradient on the thermal curing. And the thin film forming in which a transparency is good is possible. Therefore it can enhance the long period reliability of the optical fiber by producing with the insanity knuckle organic polymer. Moreover, it can use as the material forming the coating layer on the surface of the register. Therefore, it can apply to the electrical material.

And it can use in the molded plastic including the urethane RIM (Reactive Injection Molding) etc. as the metal release agent. Moreover, it can be used as the vial in manufacture release agent. Additionally, the provided polyorganosilsesquioxane is mixed in the present invention with RTV and it can use as the tile adhesive of the space shuttle. And it can use as the solidarity of the optical fiber. And the outside coating and heat-proof of the space shuttle, and the characteristic like an anti-corrosive are brought out and the characteristic can be used to the heat-resisting paint. In the above, as to the end product which the enumerated present invention provides, and then, the scope of application will be expanded with the power generation of the ultramodern technology field. Therefore, the power generation is not restricted to the above-described use. And it is unlimited, the expansion of the use will do.



Scope of Claims

Claim 1 :

The compound of the following chemical formula 2.

(among an equation, the hydrogen, the substitution of 30 through the carbon atom number 1 or the non-substituted aliphatic hydrocarbon group, the substitution of 30 through the carbon atom number 1 or the non-substituted aromatic hydrocarbon group, the substitution of 30 through the carbon atom number 1 or the non-substituted alicyclic hydrocarbon group, the substitution of 30 through the carbon atom number 1 or the non-substituted silyl group, the substitution of 30

through the carbon atom number 1 or the non-substituted allyl group, and the substitution of 30 through the carbon atom number 1 or the acyl radical, vinyl group, amine radical, acetate or the non-substituted alkali metal are independently shown R 1 and R 3. And a l shows the fixed number of 300,000 which is the drainage of 2 through 2. A m and n show the fixed number of 300,000 through 2)

Claim 2 :

The compound of the chemical formula 2 of claim 1, wherein R 1 and R 3 independently show the hydrogen, the methyl radical, the phenyl radical, the vinyl group or the trimethylsilyl; a l shows the fixed number of 100,000 which is the drainage of 2 through 1,000; and a m and n are 100,000 through 1,000.

Claim 3 :

The manufacturing method of the compound of the chemical formula 2 wherein the compound of the chemical formula 2 is manufactured to poly-condense the compound of the compound of the following chemical formula 4 and following chemical formula 6 or the chemical formula 7 in the organic solvent.

(among an equation, the hydrogen, the substitution of 30 through the carbon atom number 1 or the non-substituted aliphatic hydrocarbon group, the substitution of 30 through the carbon atom number 1 or the non-substituted aromatic hydrocarbon group, the substitution of 30 through the carbon atom number 1 or the non-substituted alicyclic hydrocarbon group, the substitution of 30 through the carbon atom number 1 or the non-substituted silyl group, the substitution of 30 through the carbon atom number 1 or the non-substituted allyl group, and the substitution of 30 through the carbon atom number 1 or the acyl radical, vinyl group, amine radical, acetate or the non-substituted alkali metal are independently shown R 1 and R 3. And the hydrogen, methyl, acetate, sodium or the potassium is shown R 2. X shows the halogen. And a l shows the fixed number of 300,000 which is the drainage of 2 through 2. A m and n show the fixed number of 300,000 through 2)

Claim 4 :

A polycondensation as to claim 3, is the Pyrognostic reaction, the optical irradiation reaction, and the microwave irradiance response or the manufacturing method which is one selected between the electron beam irradiation reaction.

Claim 5 :

The manufacturing method of claim 3, wherein the used amount of the compound of the chemical formula 4 is 300 parts by weight through 5 about the organic solvent 100.

Claim 6 :

The method of claim 3, wherein it is additionally performed under the polycondensation reaction catalyst presence.

Claim 7 :

The manufacturing method which is one or more materials selected from the group of claim 6, wherein it is made of the polycondensation reaction catalyst is the NaOH, the potassium hydroxide, the cesium hydroxide, a triethylamine, a diethylenetriamine, the meta- butyl amine, — dimethylamine ethanol it sells, a triethanolamine, and 4 class ammonium salts or a fluoride.

Claim 8 :

The manufacturing method of claim 6, wherein the used amount of the polycondensation

reaction catalyst is the range of 5 parts by weight through 0.001 about the compound part per hundred resin of the chemical formula 4.

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) . Int. Cl.⁷
C08G 77/04
C08G 77/06

(45) 공고일자 2004년08월21일
(11) 등록번호 10-0444379
(24) 등록일자 2004년08월04일

(21) 출원번호	10-2003-0053876 (분할)	(65) 공개번호	10-2003-0081204
(22) 출원일자	2003년08월04일	(43) 공개일자	2003년10월17일
(62) 원출원	특허 10-2001-0008006 원출원일자 : 2001년02월17일	심사청구일자	2001년02월17일

(73) 특허권자 주식회사 인터실리콘
경기도 시흥시 경왕동 시화공단3가 101-1B

(72) 발명자 이용환
서울특별시강남구역삼동702-10아남타워19층11호

(74) 대리인 이영철
이해영

심사관 : 이숙주

(54) 폴리오르가노실세스퀴옥산 및 그의 제조방법

요약

본 발명은 폴리오르가노실세스퀴옥산 및 그의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명의 폴리오르가노실세스퀴옥산은 출발 물질인 오르가노실란트리올을 중축합하는 단계를 포함하는 다양한 제조방법을 사용하여 얻어지며, 종래의 폴리오르가노실세스퀴옥산과 비교하여 취급이 보다 간편하고, 중합속도 조절이 용이하며, 폴리머 주쇄에 고규칙적인 구조를 도입할 수 있고, 폴리머에 고기능성 및 다양한 특성을 부여할 수 있다.

색인어

폴리오르가노실세스퀴옥산, 오르가노실란트리올, 중합

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 폴리오르가노실세스퀴옥산 및 그의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 트리올오르가노실란을 출발물질로 하는 폴리오르가노실세스퀴옥산 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

최근 고도의 선진 기술분야의 발전과 더불어 고성능 다기능성 첨단 소재의 개발이 각계에서 연구되고 있다. 특히 고분자 신소재에 대한 연구는 유기고분자의 고기능화, 예컨대 내열성 또는 유리전이온도(Tg)의 개선과 함께 유기 및 무기물의 혼합구조를 갖는 복합체와 같은 유기 또는 무기 하이브리드를 형성하는 기술이 가장 각광받는 신기술로 주목

받고 있다.

종래 알려져 있는 유기 또는 무기 하이브리드 소재는 다양하게 존재하지만, 특히 유기 고분자와 무기 고분자간의 열 안정성이 특히 중요하기 때문에 이들 중 가장 주목받고 있는 것이 고내열성 고분자인 폴리오르가노실세스퀴옥산 (pol yorganosilsesquioxane)을 들 수 있다.

폴리오르가노실세스퀴옥산은 브라운 등이 발표한 논문 [*J. Am. Chem. Soc.* , 82, 6194(1960)]에서 처음 합성된 이래로, 오웬스 일리노이(Owens Illinois)와 겔레스트(Gelest)에서 '글라스-레진', 'SST-레진'이란 상품명으로 상품화되었으나, 고분자 구조 제어 및 분자량 조절이 쉽지 않아 고분자량과의 난점이 상존하여 현재까지도 산업용 소재로의 응용이 실용화단계로까지 발전되지 못하고 있다.

그러나 폴리오르가노실세스퀴옥산의 합성용 특성은, 고규칙적인 사다리형(ladder form) 구조에 의해 기인하기 때문에, 사다리형 구조를 형성하기 쉬운 새로운 출발물질의 개발과 함께 그 축합 방법에 대한 연구가 각계에서 다양한 방법으로 진행되어 왔다. 현재까지 알려진 대표적인 폴리오르가노실세스퀴옥산의 제조방법은 트리클로로실란 또는 트리알콕시실란을 가수분해하여 얻어진 전구체 가수분해물을 알칼리/산 촉매하에서 탈수축합시킴으로써 저분자량의 고분자(Mn은 20,000 내지 30,000 정도이고, 그 분자량분포도(Mn/Mw)는 3 내지 5 정도)를 용이하게 제조할 수 있다

먼저 트리클로로실란을 이용하여 폴리오르가노실세스퀴옥산을 제조하는 종래 방법에 대해 살펴보기로 한다. 트리클로로실란을 가수분해할 때, 가수분해와 동시에 축합반응이 진행되어 생성된 올리고머(Mn은 1,000 내지 2,000, PDI는 2 내지 5)가 단일구조인 실란트리올(silanetriol)이 아닌, 복잡하고 다양한 구조를 가지며, 이를 이용하여 고분자량화한 경우에 분자내에 하이드록시기나 존재함으로써 초래되는 올리고머의 구조 결함(inter-hydroxy group) 및 임의적인 자체 구조로 인하여 3차원적인 망목 구조의 형성이 용이하기 때문에 다음과 같은 단점을 가지고 있음이 밝혀져 있다. 즉 1) 생성되는 고분자의 구조 제어가 불가능하며, 2) 생성고분자의 분자량 조절 및 고분자량의 고분자량을 얻기 어렵고, 따라서 3) 생성된 고분자가 고규칙성을 잃게 되어 용매에 대한 용해성을 저하시키며, 4) 특히 잔류하는 저분자량 성분에 의하여 고분자의 내열성, 기계적 특성에 악영향을 미치는 문제점을 갖고 있다.

또한 트리알콕시실란을 이용하여 폴리오르가노실세스퀴옥산을 제조하는 종래의 방법의 경우에도, 상기 트리클로로실란보다 가수분해반응 속도제어 등 취급이 용이하다는 점에서 장점을 갖기도 하지만, 생성 고분자 구조 내부에 하이드록시 그룹이 존재함으로써 초래되는 올리고머의 분자결함 및 알콕시 그룹의 존재에 의하여 다음과 같은 단점이 있음 또한 각종 연구를 통해 밝혀졌다.

즉 1) 사다리형 구조가 아닌 가지구조의 고분자가 생성되며, 2) 사용하는 촉매의 선택 및 양, 반응용매의 선택, 반응용액의 정교한 pH의 조절이 필요하지만, 그 조절이 쉽지 아니하며, 3) 어느 정도 3차원적인 망목구조를 형성하여 마이 크로 겔을 형성하는 등 고규칙성 실리컨 사다리형 고분자 제조에는 부적합한 문제점이 있다.

상기한 바와 같이, 폴리오르가노실세스퀴옥산에 대한 관심이 과거부터 지대하여 그에 대한 연구가 지속적으로 이루어져 왔으나, 현재까지 알려진 다양한 합성방법, 예컨대 졸겔법, 개관중합법, 평형중합법 등의 합성방법 및 이들에 대한 구조 연구를 통하여 알려진 바로는 그 축합과정이 매우 복잡 다양하여 고분자의 구조 제어가 충분히 이루어지지 못함으로써 현재 시판되고 있는 제품, 예컨대 상품명 글래스 레진, 일명 티이형 레진 등도 산업용 신소재로서 이용될 수 있는 각종 조건에 부합하지 못하는 문제점으로 인해 실용화에 일정한 한계로 작용하고 있다.

현재 유기 또는 무기 하이브리드 재료를 이용한 산업용 신소재 소자로서의 갖추어야 할 조건은, 2 내지 3 정도의 저유전상수, 열분해시온도가 400℃ 이상의 우수한 열적 안정성, 저흡습성, 저열팽창계수, 우수한 간극 충전 능력(gap filling capability) 및 양호한 점착성 등의 특성을 지니는 것이 바람직하다.

전술한 여러 문제점을 개선하기 위해 본 발명자들에 의해 출발물질을 다양한 분자량 및 구조를 갖는 올리고머가 아닌 고순도의 오가노실란트리올을 이용하여, 종래의 합성방법으로는 구조 제어할 수 없었던 고규칙성/결정성 폴리페닐실세스퀴옥산을 합성한 바 있다.

그러나 보다 우수한 고규칙성/결정성을 갖는 폴리오르가노실세스퀴옥산에 대한 필요성은 여전히 남아 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

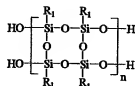
본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 1) 취급이 간편하고, 2) 중합 속도 조절이 용이하며, 3) 폴리머 양말단에 하이드록시 그룹이 균일하게 존재하고, 4) 고분자의 주쇄에 고규칙적으로 R-SiO₂ 3/2의 도입이 가능하며, 5) 고분자 가교결합의 구조, 특히 가교결합의 정도, 가교 밀도 등을 용이하게 조절할 수 있고, 6) 고분자의 구조를 펄침으로써 화학반응이 촉진되기 위한 화학개질화를 용이하게 할 수 있으며, 7) 고분자 골격내에 분산상의 크기를 나노 스케일 또는 분자 수준의 공극 형성이 용이하고, 8) 고분자에 유기능성 및 다양한 특성을 부여할 수 있는 새로운 전구체의 개발 및 제조방법의 개발에 의해 우수한 물성을 가지는 새로운 절단 무기 고분자에 관한 것이다.

본 발명에서는 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 폴리오르가노실세스퀴옥산 및 그의 제조방법을 제공하는 것을 본 발명의 목적으로 한다.

발명의 구성 및 작용

상기 본 발명의 목적을 해결하기 위해 본 발명에서 제공하는 폴리오르가노실세스퀴옥산은 하기 화학식 1, 2 또는 3의 화합물이다.

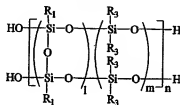
화학식 1



1

(식중, R₁은 수소, 탄소원자수 1 내지 30의 치환 또는 비치환된 지방족 탄화수소기, 탄소원자수 1 내지 30의 치환 또는 비치환된 방향족 탄화수소기, 탄소원자수 1 내지 30의 치환 또는 비치환된 실릴기, 탄소원자수 1 내지 30의 치환 또는 비치환된 알킬기, 탄소원자수 1 내지 30의 치환 또는 비치환된 아실기, 비닐기, 아민기, 아세테이트 또는 알칼리금속을 나타내고, n은 2 내지 300,000의 정수이다.)

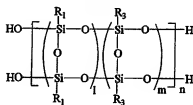
화학식 2



2

(식중, R₁은 상기 정의한 바와 같으며, R₃는 상기 R₁에 대한 정의와 같고, l은 2의 배수인 2 내지 300,000의 정수이며, m 및 n은 2 내지 300,000의 정수이다.)

화학식 3

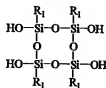


3

(식중, R₁, R₃, l, m 및 n은 상기 정의한 바와 같다.)

상기 화학식 1, 2 또는 3의 화합물을 제조하기 위한 전구체는 하기 화학식 4의 시클릭테트라오르가노실세스퀴옥산의 제조방법에 따라 합성한다.

화학식 4

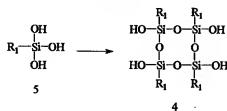


4

(식중, R₁은 상기 정의한 바와 같다.)

본 발명의 폴리오르가노실세스퀴옥산을 제조하기 위한 전구체인 상기 화학식 4의 시클릭테트라오르가노실세스퀴옥산의 제조방법은 하기 반응식 1과 같다.

반응식 1



(식중, R₁은 상기 정의한 바와 같다.)

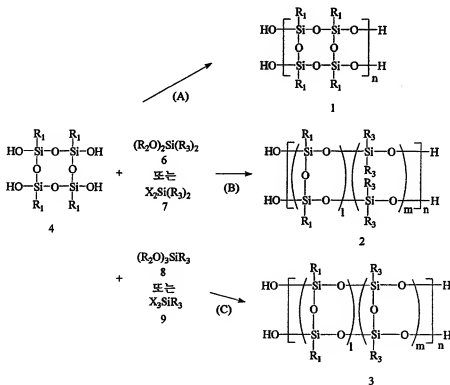
상기 반응식 1에 나타낸 바와 같이, 출발물질인 오르가노실란트리올을 사용하여 유기용매 내에서 촉매와 함께 반응시켜 본 발명의 폴리오르가노실세스퀴옥산을 얻기 위한 전구체로서 상기 화학식 4의 시클릭테트라오르가노실세스퀴옥산을 얻는 것이 가능하다. 상기 반응에 의해 생성된 생성물은 상기 화학식 4의 화합물 이외에도 다양한 구조를 갖는 화합물이 얻어지지만 이를 HPLC, 재결정법 등의 방법으로 분리, 정제하여 고순도의 화합물을 얻을 수 있다.

상기 반응에 사용되는 유기용매는 통상적으로 사용되는 유기용매라던 특별한 제한은 없지만, 아세톤, 톨루엔, n-헥산, THF 또는 에테르 등이 바람직하다.

상기 반응에 사용되는 촉매는 NaOH, KOH, NaHCO₃ 또는 DCC(1,3-디스클로렉실카보디이미드) 등이 바람직하다. 상기 반응의 반응온도는 3 ~ 100℃가 바람직하고, 반응시간은 1 ~ 200시간이 바람직하다.

상기와 같이 얻어진 화학식 4의 시클릭테트라오르가노실세스퀴옥산을 사용하여 하기 반응식 2의 반응을 통해 목적화합물인 하기 화학식 1, 2 또는 3의 폴리오르가노실세스퀴옥산을 얻을 수 있다.

반응식 2



(식중, R₁, R₃, l, m 및 n은 상기 정의한 바와 같으며, R₂는 수소, 메틸, 아세틸, 나트륨 또는 칼륨을 나타내고, X는 할로겐을 나타낸다.)

상기 반응식 2에 나타낸 바와 같이 전구체로서 얻어진 화학식 4의 화합물인 시클릭테트라오르가노실세스퀴옥산을 통상의 방법으로 유기용매 내에서 중축합시킴으로써 화학식 1, 2 또는 3의 폴리오르가노실세스퀴옥산을 얻을 수 있다.

상기 반응식 2의 중축합 공정인 (A), (B) 또는 (C) 공정으로서는 특별한 제한은 없으나, 가열, 광조사, 전자빔조사 또는 마이크로파조사 등의 다양한 방법을 이용할 수 있으며, 촉매를 사용할 경우 n값이 큰 화합물을 얻는 것이 가능하다.

상기 반응식 2에 사용된 화학식 4의 화합물은 유기용매 100중량부에 대하여 5 내지 300중량부, 바람직하게는 10 내지 100중량부의 범위에서 사용하는 것이 바람직하다. 상기 화학식 4의 화합물의 사용량이 5중량부 미만이면 중축합

반응이 늦거나 충분히 반응이 진행되지 않으며, 300중량부를 초과하면 반응 중에 결화가 일어날 수 있어 바람직하지 않다. 상기 반응식 2의 중축합 공정인 (A), (B) 또는 (C) 공정을 촉진시키기 위해 사용하는 촉매에는 원칙적으로 제한이 없으나, 바람직하게는 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화세슘 등의 알칼리금속수산화물, 트리에틸아민, 디에틸렌 트리아민, 메타-부틸아민, 파라-디메틸아민 에탄올, 트리에탄올아민 등의 아민류 또는 4급암모늄염류, 불소화물 중 적어도 하나 이상의 물질을 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 축합반응을 위한 상기 촉매는 화학식 4의 화합물 100 중량부에 대하여 0.001 내지 5중량부, 바람직하게는 0.001 내지 1중량부의 범위로 사용하는 것이 바람직하다.

상기 반응식 2의 반응에 사용되는 유기용매로서는 특별한 제한은 없으나, THF, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, MIBK, D MF, NMP, 1,4-디옥산, DMAc, 아세톤 등은 물론인 등을 사용하는 것이 바람직하다.

상기 반응식 2에서 사용된 중축합 공정인 (A), (B) 또는 (C) 공정의 반응온도는 50 내지 350°C의 범위이며, 100 내지 150°C에서 반응하는 것이 바람직하며, 이때 진행되는 반응 시간은 촉매를 사용하는 경우에는 1 내지 50시간의 범위에서 조절하면 바람직하고, 촉매를 사용하지 않는 경우에는 100 내지 350°C의 범위에서 1 내지 30시간 반응시키는 것이 바람직하다. 상기 중축합 온도에 미달하거나 이를 초과하는 경우에는 축합 반응의 효율이 공업적인 정도에 이루어지지 않는 문제점이 있다.

또한 상기 중축합 반응을 위한 화학식 4의 화합물의 순도가 90%이상인 경우에는 상기 조작법으로도 충분히 고분자량의 폴리머를 얻을 수 있다.

보다 구체적으로 상기 반응식 2의 각 중축합 공정을 설명하면 다음과 같다.

상기 반응식 2의 공정 (A)는 화학식 4의 화합물을 다른 부가물 없이 중축합함으로써 양 말단의 히드록시기를 탈수중합하여 상기 화학식 1의 화합물을 얻을 수 있다.

상기 반응식 2의 공정 (B)는 전구체인 화학식 4의 화합물과 화학식 6의 화합물인 $(R_2O)_2SiR_3)_2$ 또는 화학식 7의 화합물인 $X_2SiR_3)_2$ 를 반응시키는 단계로서 화학식 4의 화합물의 히드록시기와 화학식 6의 화합물의 알콕시기 또는 화학식 7의 화합물의 X가 결합하여 상기 화학식 2의 화합물을 얻을 수 있다. 특히 반응물로서 화학식 6의 화합물을 사용하는 경우에는 중축합촉매로서 알칼리금속수산화물을 사용하는 것이 바람직하다.

상기 반응식 2의 공정 (C)는 전구체인 화학식 4의 화합물과 화학식 8의 화합물인 $(R_2O)_3SiR_3$ 또는 화학식 7의 화합물인 X_3SiR_3 을 반응시키는 단계로서 화학식 4의 화합물의 히드록시기와 화학식 8의 알콕시기 또는 화학식 9의 X가 결합하여 상기 화학식 3의 화합물을 얻을 수 있다. 특히 반응물로서 화학식 8의 화합물을 사용하는 경우에는 중축합촉매로서 알칼리금속수산화물을 사용하는 것이 바람직하다. 본 발명에서 제공하는 상기 화학식 1 내지 3으로 표시되는 폴리오르가노실세스퀴옥산은 일반 유기용매에 대해 높은 용해성을 갖고 있어 블루엔, 자일렌, 벤젠, 클로로벤젠 등의 방향족 탄화수소, 염화메틸렌, 클로로에탄 등의 탄화수소류, THF, 1,4-다이옥산, 디에틸에테르, 디부틸 에테르 등의 에테르류, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸에틸케톤 등의 케톤류, 에스테르류와 디메틸포름아미드 등과 같은 유기용매에 가용하다.

본 발명에서 사용되는 R_1 및 R_3 이라는 용어는 각각 독립적으로 수소, 탄소원자수 1 내지 30의 치환 또는 비치환된 지방족 탄화수소기, 탄소원자수 1 내지 30의 치환 또는 비치환된 방향족 탄화수소기, 탄소원자수 1 내지 30의 치환 또는 비치환된 지환족 탄화수소기, 탄소원자수 1 내지 30의 치환 또는 비치환된 실릴기, 탄소원자수 1 내지 30의 치환 또는 비치환된 알킬기, 탄소원자수 1 내지 30의 치환 또는 비치환된 아실기, 비닐기, 아민기, 아세테이트 또는 알칼리금속을 나타내고, 바람직하게는 수소, 메틸기, 에틸기 또는 프로필기 등의 저급 알킬기, 페닐기, 페닐기, 페닐기, 클로로페닐기, 비닐기, 카르복실기, 트리에틸실릴기, 아세테이트, 나트륨, 칼륨 등을 나타낸다. 보다 바람직하게는 수소, 메틸기, 페닐기, 비닐기, 트리에틸실릴기 등을 나타낸다.

실시예

이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예들에 한정되는 것으로 해석되어져서는 안된다. 본 발명의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되어지는 것이다.

실시예 1: 화학식 4의 화합물(시클릭테트라페닐실세스퀴옥산)의 제조 ($R_1 = 페닐$)

250ml 둥근 바닥 플라스크에 자석 교반 장치를 설치한 후, 건조된 질소를 통과시키면서 불꽃 건조하였다. 페닐실란 트리올(PST) 25g과 촉매인 탄산수소나트륨 1.25g을 80ml의 클로로포름에 용해시킨 후, 불용물을 여과 제거하고, 여과액을 1/2로 농축시켰다. 농축된 클로로포름 용액을 염화 10°C에서 3개월간 재결정시켜 무색투명한 침상 결정인 시클릭테트라페닐실세스퀴옥산(수율: 88%)을 얻었다. 얻어진 침상 결정을 염화 10°C에서 4시간 진공건조하여 분석시료로 사용하였다.

1H NMR(500MHz/ $CDCl_3$): δ 7.11~7.8(m, Si-Ph), 2.2~2.8(s, Si-OH) ppm
IR(KBr): 3600~3200(Si-OH), 3080~2940(CH), 1435(Si-Ph), 1050(O-Si-Ph), 1150(O-Si), 750, 700(Ph) cm^{-1}

^{29}Si NMR(99.3MHz/ $CDCl_3$): δ -64.1ppm (Ph-T₂(OH)₁)

GPC(PS): Mn=640, Mw/Mn=1.0

XRD: $2\theta = 5.71, 7.77(Si-O), 19.52, 18.12(Si-Ph)$

실시예 2: 시클릭테트라페닐실세스퀴옥산의 실물색 검정 반응

상기 실시예 1에서 얻어진 시클릭테트라페닐실세스퀴옥산의 구조를 확인하기 위한 다른 방법에 대해 기술하기로 한다.

50ml 둥근 바닥 플라스크에 20ml 적가 깔때기를 연결한 후 건조된 질소기체를 통과시키면서 불꽃 건조하였다. 이어서 실시예 1에서 얻어진 시클릭테트라페닐실세스퀴옥산 0.33g을 중류한 사이클로헥센 10ml에 용해한 후 촉매 NICH₂

CH₃)₃ 0.17g을 넣어 실온에서 1시간 동안 교반시켰다. 10ml의 사이클로헥센에 (CH₃)₃SiCl 0.13g을 용해한 후, 적가 깔때기를 이용하여 천천히 적가하면서 실속시 캡핑 반응을 진행시켰다. 반응 종료하면 트리메틸염을 여과 제거한 후, 사이클로헥센을 진공 건조시켜 백색의 반응 생성물을 얻었다.

¹H NMR(500MHz/CDCl₃): δ 7.11~7.8(m, Si-C₆H₅), 0.2(s, (CH₃)₃-Si) ppm
(Ph/Me₃ ratio: 35.8/19.2 ≈ 5/9)

²⁹Si NMR(99.3MHz/CDCl₃): δ -37(s, Si-(CH₃)₃), -83(s, Ph-T₃) ppm

실시예 3: 화학식 1의 화합물(폴리페닐실세스퀴옥산)의 제조(R₁=페닐)

50ml 둥근 바닥 플라스크에 단-스타크 튜브를 장치한 후 질소분위기 속에서 불꽃 건조하였다. 실시예 1에서 얻은 시클로테트라페닐실세스퀴옥산 5g과 5.0mg의 수산화칼륨을 플라스크에 넣고 38mL의 톨루엔을 넣어 시클로테트라페닐실세스퀴옥산을 용해하였다. 이어서 톨루엔의 리플렉스 온도에서 38시간 동안 반응시켰다. 반응 후, 과량의 메탄올에 적가한 후 30분 동안 교반하여 생성된 침전물을 여과한 후, 백색 분말의 반응생성물(수율: 98%)을 얻었다. 생성물을 50°C에서 10시간 진공건조하여 분석시료로 사용하였다.

¹H NMR(500MHz/CDCl₃): δ 7.11~7.8(s, Si-Ph) ppm
IR(KBr): 3080~2940(CH), 1435(Si-Ph), 1050(O-Si-Ph), 1150(O-Si), 750, 700(Ph)cm⁻¹

²⁹Si NMR(99.3MHz/CDCl₃): δ -83.7ppm

XRD: 2θ = 5.71, 7.96(Si-O), 24.87, 22.69, 19.52, 18.12(Si-Ph)

실시예 4: 화학식 4의 화합물(시클로테트라(트리메틸실릴)실세스퀴옥산)의 제조(R₁=트리메틸실릴)

출발물질로서 1,1,1-트리메틸-2,2,2-트리올 디실란을 페닐실란트리로 대신 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

¹H NMR(500MHz/CDCl₃): δ 0.1(s, Si-SiMe₃), 4.4(s, Si-OH) ppm

²⁹Si NMR(99.3MHz/CDCl₃): δ -32(s, Si-Me) ppm

GPC(PS): Mn=490, Mw/Mn=1.01

실시예 5: 화학식 1의 화합물(폴리(트리메틸실릴)실세스퀴옥산)의 광반응 제조

(R₁=트리메틸실릴)

실시예 4에서 얻어진 시클로테트라(트리메틸실릴)실세스퀴옥산 5g을 사이클로헥산 20ml에 녹인 후 격렬하게 교반시키면서 저온 수온에서 3분간 노출시켰다. 반응 후, 과량의 메탄올에 적가한 후 30분 동안 교반하여 생성된 침전물을 여과한 후 백색 분말의 반응 생성물(수율: 97%)을 얻었다. 상기 반응 생성물을 3°C에서 질소 가스로 건조시킨 후 분석시료로 사용하였다. 이러한 결과를 분석함으로써, 상기 반응 생성물이 화학식 1의 화합물인 폴리(트리메틸실릴)실세스퀴옥산(R₁=트리메틸실릴)이 얻어졌음을 알 수 있었다.

¹H NMR(500MHz/CDCl₃): δ -0.1~0.4(s, Si-SiMe₃)

²⁹Si NMR(99.3MHz/CDCl₃): δ -62.4 ~ -68.0(m, Si-Me) ppm

실시예 6: 화학식 1의 화합물(폴리(트리메틸실릴)실세스퀴옥산)의 증축합 제조(R₁=트리메틸실릴)

실시예 3의 시클로테트라페닐실세스퀴옥산 대신에 실시예 4에서 얻어진 시클로테트라메틸실릴을 사용한 것을 제외하고는 실시예 3과 같이 증축합하여 백색 분말의 반응 생성물(수율: 98%)을 얻었다.

GPC(PS): Mn=36,000, Mw/Mn=1.4

¹H NMR(500MHz/CDCl₃): δ -0.8 ~ 0.4(s, Si-SiMe₃) ppm

실시예 7: 화학식 2의 화합물의 제조(R₁=페닐, R₃=메틸)

4구 1000ml 둥근 바닥 플라스크에 리플렉스 콘덴서, 20ml/300ml 적가 깔때기와 단-스타크 튜브를 장치한 후 질소 분위기 속에서 불꽃 건조하였다. 실시예 1에서 얻은 시클로테트라페닐실세스퀴옥산 50g을 플라스크에 넣고 380mL의 톨루엔을 넣어 용해한 후, 디클로로메틸실란 46g을 적가 깔때기를 통하여 천천히 적가시키면서 실온에서 반응하였다. 4시간 반응 후 반응장치를 3°C로 낮추고 반응용액 중에 2차 증류수 250ml을 적가한 후 1시간동안 가수분해하고, 증합촉매인 KOH 5mg을 넣고, 이어서 톨루엔의 리플렉스 온도에서 38시간 동안 반응시켰다. 반응 후, 과량의 메탄올에 적가하고, 30분 동안 교반하여 생성된 침전물을 여과하여 백색 분말의 반응생성물(수율: 96%)을 얻었다.

GPC(PS): Mn=42,000, Mw/Mn=1.37

¹H NMR(500MHz/CDCl₃): δ -0.8 ~ 0.4(s, Si-Me), -7.1 ~ 7.86(s, Si-Ph) ppm

²⁹Si NMR(99.3MHz/CDCl₃): δ -54.8(Me-T₂), -80.7(s, Ph-T₃) ppm

실시예 8: 화학식 3의 화합물의 제조(R₁=페닐, R₃=메틸)

4구 1000ml 둥근 바닥 플라스크에 리플렉스 콘덴서, 20ml/300ml 적가 깔때기와 단-스타크 튜브를 장치한 후 질소 분위기 속에서 불꽃 건조하였다. 실시예 1에서 얻은 시클로테트라페닐실세스퀴옥산 50g을 플라스크에 넣고 380mL의 톨루엔을 넣어 용해한 후 트리클로로메틸실란 54g을 적가 깔때기를 통하여 천천히 적가시키면서 실온에서 반응하였다. 1시간 반응 후 반응장치를 3°C로 낮추고 반응용액 중에 2차 증류수 250ml을 적가한 후 1시간동안 가수분해한 후 증합촉매인 KOH 5mg을 넣고 이어서 톨루엔의 리플렉스 온도에서 38시간 동안 반응시켰다. 반응 후, 과량의 메탄올에 적가하고, 30분 동안 교반하여 생성된 침전물을 여과한 후, 백색 분말의 반응생성물(수율: 98%)을 얻었다. 백색 분말의 반응생성물을 150°C, 4 Torr에서 1시간 열경화 후 분석시료로 사용하였다.

GPC(PS): Mn=42,000, Mw/Mn=1.37

¹H NMR(500MHz/CDCl₃): δ -0.8 ~ 0.4(s, Si-Me), -7.1 ~ 7.86(s, Si-Ph) ppm

IR(KBr): 3080~2940(CH), 1600, 1435, 1120(Si-Ph), 1050, 1150 (O-Si),

750, 700(Ph), 1275, 800(Si-Me)cm⁻¹

²⁹ Si NMR(99.3MHz/CDCl₃) : δ -56(Me-T₂), -64.6(s, Me-T₃), -80.7(s, Ph-T₃) ppm

실시예 9: 화학식 2의 화합물의 제조(R₁=페닐, R₃=메틸)

4구 500ml 둥근 바닥 플라스크에 리플럭스 콘덴서, 100ml 적각 깔때기와 딥-스타크 튜브를 장치한 후 질소분위기 속에서 불꽃 건조하였다. 실시예 1에서 얻은 시를렉테트라케닐실세스퀴옥산 50g을 플라스크에 넣고 380ml의 톨루엔을 넣어 용해하고 반응축매로 HCl 0.5ml를 첨가한 후, 디메톡시디메틸실란 46g을 적각 깔때기를 통하여 천천히 적가시키면서 실온에서 38시간 반응하였다. 반응 후 반응용액을 톨루엔의 리플럭스 온도에서 72시간 동안 더 반응시켰다. 반응 후, 과량의 메탄올에 적가하고, 30분 동안 교반하여 생성된 침전물을 여과하여 백색 분말의 반응생성물(수율: 87%)을 얻었다.

GPC(PS): Mn=28,000, Mw/Mn=1.62

¹H NMR(500MHz/CDCl₃) : δ -0.8 ~ 0.4(s, Si-Me), -7.1 ~ 7.8(s, Si-Ph) ppm

²⁹Si NMR(99.3MHz/CDCl₃) : δ -54.0(Me-T₂), -79.4(s, Ph-T₃) ppm

실시예 10: 화학식 3의 화합물의 제조(R₁=페닐, R₃=메틸)

4구 500ml 둥근 바닥 플라스크에 리플럭스 콘덴서, 100ml 적각 깔때기와 딥-스타크 튜브를 장치한 후 질소분위기 속에서 불꽃 건조하였다. 실시예 1에서 얻은 시를렉테트라케닐실세스퀴옥산 50g을 플라스크에 넣고 380ml의 톨루엔을 넣어 용해하고 반응축매로 HCl 0.75ml를 첨가한 후 트리메톡시디메틸실란 54g을 적각 깔때기를 통하여 천천히 적가시키면서 실온에서 38시간 반응하였다. 반응 후 반응용액을 톨루엔의 리플럭스 온도에서 72시간 동안 더 반응시켰다. 반응 후, 과량의 메탄올에 적가하고, 30분 동안 교반하여 생성된 침전물을 여과하여 백색 분말의 반응생성물(수율: 84%)을 얻었다.

백색 분말의 반응생성물을 150°C, 4 Torr에서 1시간 열경화 후 분석시료로 사용하였다.

GPC(PS): Mn=22,000, Mw/Mn=1.78

¹H NMR(500MHz/CDCl₃) : δ -0.8 ~ 0.4(s, Si-Me), -7.1 ~ 7.86(s, Si-Ph) ppm

²⁹Si NMR(99.3MHz/CDCl₃) : δ -54(Me-T₂), -62.6(s, Me-T₃), -79.7(s, Ph-T₃) ppm

이상에서 설명된 본 발명의 최적 실시예들이 개시되었다. 여기서 특정한 용어들이 사용되었으나, 이는 단지 본 발명을 설명하기 위한 목적에서 사용된 것이지 의미 한정이나 특허청구범위에 기재된 본 발명의 범위를 제한하기 위해 사용된 것은 아니다.

발명의 효과

전술한 본 발명에 따르면 종래 트리클로로실란 또는 트리에톡시실란을 가수분해하여 얻어지는 올리고머를 가열축합시켜 얻어지는 폴리오르가노실세스퀴옥산과 달리, 오르가노실란트리올을 우선 반응시켜 구조적인 시를렉테트라오르가노실세스퀴옥산을 얻은 후 이를 중축합시켜 폴리오르가노실세스퀴옥산을 얻으므로, 반복단위 구조인 시를렉테트라오르가노실세스퀴옥산의 구조적 특성으로 인해 고규칙성 사다리형 고분자를 합성할 수 있다.

이와 같이 고분자 주쇄 안에 고규칙적으로 실록산 결합(Si-O-Si) 및 사다리형 구조를 용이하게 형성시킬 수 있으므로 고내열성을 유지할 수 있으며, 하이드록시 그룹 상호 간 또는 결합 구조의 존재 비율을 낮출 수 있기 때문에 열처리 과정이 필요 없고, 다양한 기능성 측쇄(감광성기, 탈알킬 반응성기 등)의 도입이 가능하며, 특히 도입 측쇄비율(예를 들어 페닐기/메틸기의 비율차) 조성에 따른 고분자의 물성 변화 및 새로운 고분자의 물성설계를 가능하게 할 수 있고, 고분자 말단에 실라놀 말단기를 일정하게 배열시킬 수 있어, 유기 또는 무기 하이브리드 제조의 유기고분자의 도입량 조절이 가능하여 용이하게 유기 또는 무기 공중합체를 제조할 수 있는 장점을 가진다.

특히 본 발명에서 제공하는 방법에 따라 제조된 폴리오르가노실세스퀴옥산은 종래의 방법으로 제조된 폴리오르가노실세스퀴옥산보다 주쇄안에 실록산 결합(Si-O-Si) 및 강한 사다리형 구조(-SiO_{3/2})를 90% 이상 함유(R-SiO_{3/2})의 수 × (하이드록실기 + 실라놀말단기의 수) × 100)한 독특한 분자구조를 하고 있기 때문에, 일반 유기용매에 대한 용해도가 높고, 우수한 내열성(열분해 개시온도가 500°C 이상), 내후성, 낮은 표면장력, 광학적 투명성, 낮은 유전상수(3.0 이하) 및 낮은 흡수율, 우수한 간극충진능력(gap filling capability) 등을 나타낸다. 또한 서로 다른 측쇄도입으로 금속, 예컨대 알루미늄, 구리, 티타늄 등 및 유리에 대한 접착성, 전기절연성, 배수성, 내약품성, 무부식 등 뛰어난 특성을 갖게 되며 광범위한 산업적용에 있어서 그 특성을 살린 상업적 용용이 가능하다. 본 발명에 의해 제조된 폴리오르가노실세스퀴옥산의 다양한 용도로는 UV경화수지와 실란 화합물이 널리 이용되고 있으나, 일부에서는 글래스 레진이 널리 사용되고 있다. 소재로서는 폴리카보네이트, 아크릴 수지, 디에틸글리콜비스알킬카보네이트(상표명인 'C-R39'임)가 있으며, 그 용도로서는 플라스틱, 선글라스, 보호안경, 계기판, 자동차용 램프, 항공기의 창유리, 방탄유리 등에 사용될 수 있다. 또한, 안정렌즈를 글래스 레진으로 대체하기 위한 목적으로도 사용될 수 있다.

또한 본 발명에 따라 얻어진 폴리오르가노실세스퀴옥산은 전기절연성, 내열성, 지용성, SOG(spin-on glass)용액의 팽만효과와 더불어 뛰어난 전차 관계 용도에 적합하다. 예를 들어, 박막의 보호코팅막, LSI 다층배선의 층간 절연막, 저유전율 절연막 재료(low dielectric material), 다층절연막, 액정 표시 절연막 등에 활용될 수도 있는 범용성 물질이다. 한편 최근에는 고집적화 반도체 소자는 배선간의 간격이 상당히 좁게 되어 있기 때문에, 0.1μm 이하 성형의 막두께가 필연적으로 두껍게 되어 크랙이 발생하는 문제점이 지적되고 있다. 이와 같은 크랙 현상은, 1) 하이드록시와 하이드록시기 간(inter-hydroxy group) 또는 실라놀 말단기(terminal-silanol group)들 상호 축합하면서 발생하는 수축 응력과, 2) 경화막과 알루미늄 배선, 실리콘 웨이퍼(silicone wafer)와의 열팽창계수의 차이에 의한 열응력의 차이에 의해 일어난 것으로 알려져 있는데, 본 발명은 고분자 구조 내의 하이드록시기(inter-hydroxy)의 존재율이 낮으며, 실라놀 말단을 실리에이션(silylation), 2중결합 도입, 고분자 물질 특히, 폴리이미드, 폴리아미드, PMMA, 폴리아크릴 등을 도입함으로써 말단에서의 반응이 일어나는 것을 봉쇄함으로써 종래의 문제점을 해결할 수 있는 장점을 가진다.

제6항에 있어서, 중축합 반응 촉매가 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화세슘, 트리에틸아민, 디에틸렌 트리아민, 메타-부틸아민, 파라-디메틸아민 에탄올, 트리에탄올아민, 4급 암모늄염류, 또는 불소화물로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상의 물질인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 8.

제6항에 있어서, 중축합 반응 촉매의 사용량이 화학식 4의 화합물 100중량부 에 대하여 0.001 내지 5중량부의 범위인 것을 특징으로 하는 제조방법.